



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08250122 A**(43) Date of publication of application: **27.09.96**

(51) Int. Cl.

H01M 4/62**C08K 3/04****C08L 9/08****H01M 4/02**(21) Application number: **07074540**(22) Date of filing: **07.03.95**(71) Applicant: **JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD**(72) Inventor: **KASAI KIYOSHI
MEYA MITSURU
HIRAHARU AKIO****(54) FORMING METHOD FOR BATTERY ELECTRODE****(57) Abstract:**

PURPOSE: To manufacture a battery electrode excellent in a cycle property, a retaining characteristic, and safety, by applying the mixture of styrene- butadiene copolymer latex, containing the specific rate of butadiene bond, and carbonaceous material, on a substrate to be dried at specific temperature.

CONSTITUTION: Styrene-butadiene copolymer latex, having a butadiene bond containing quantity of 10-40wt.%, is mixed by about 0.1-20wt. parts in solid part to a carbonaceous material of 100 wt. parts. Moreover as required, water soluble thickener (carboxymethylcellulose etc.) can be added by about 2-60wt. parts to a latex solid parts of 100 wt. parts. This mixture is applied onto a base plate to be dried at a temperature of 50°C or higher,

preferably at about 90-200°C. Consequently, a battery electrode can be obtained which is suitable for manufacturing a secondary battery many in the number of charge/discharge frequency and bearable in use and preservation for a long time.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-250122

(43) 公開日 平成8年(1996)9月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/62			H 0 1 M 4/62	Z
C 0 8 K 3/04			C 0 8 K 3/04	
C 0 8 L 9/08	K C T		C 0 8 L 9/08	K C T
H 0 1 M 4/02			H 0 1 M 4/02	D

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-74540

(22) 出願日 平成7年(1995)3月7日

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 笠井 澄

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 目野 充

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 平春 晃男

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(54) 【発明の名称】 電池電極の形成方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明はサイクル性、保存特性、安全性に優れた電池電極の形成方法に関するものである。

【構成】 基板上にブタジエン含量が10～40重量%であるスチレンブタジエンラテックスと炭素質材料との混合物を塗布し、50℃以上の温度で乾燥することを特徴とする電池電極の形成方法。

BEST AVAILABLE COPY

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上にブタジエン結合含量が10～40重量%であるスチレンブタジエン共重合体ラテックスと炭素質材料との混合物を塗布し、50℃以上の温度で乾燥することを特徴とする電池電極の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はサイクル性、保存特性、安全性に優れた電池電極の形成方法に関するものである。

【従来の技術】近年、電子機器の小型化軽量化は目ざましく、それに伴ない電源となる電池に対しても小型軽量化の要望が非常に大きい。かかる要求を満足するには従来の一般的な水系電解液を用いた電池では不可能なことから、非水系電池が注目されている。かかる非水系電池は小型、軽量化という点で優れた性能を有しており、リチウム電池に代表される一次電池、さらにはリチウム/二硫化チタン二次電池などが提案されており、その一部についてはすでに実用化されている。しかしながら、かかる非水系電池は高エネルギー密度、小型軽量といった性能面では優れているものの、鉛電池に代表される水系電池に比べ出力特性に難点があり、広く一般に用いられるまでに至っていない。特に出力特性が要求される二次電池の分野ではこの欠点が実用化を妨げている一つの要因となっている。非水系電池が出力特性に劣る原因は水系電解液の場合イオン電導度が高く、通常10-1Ω-1CM-1オーダーの値を有するのに対し、非水系の場合通常10-2～10-4Ω-1CM-1と低いイオン電導度しか有していないことに起因する。かかる問題点を解決する方法として電極面積を大きくすること、すなわち薄膜、大面積電極を用いることが考えられる。従来電極の成形方法としては、電極活物質と有機重合体を混合し、圧縮形成する方法が一般的である。かかる方法の場合、絶縁性物質であるバインダーの電極活物質に対する影響が比較的少なく、また用いるバインダーの種類、形状も制限が少ないという利点がある反面、薄膜・大面積の電極を製造することが極めて困難である。一方薄膜・大面積の電極を製造する手法として有機重合体の溶剤溶液に電極活物質を分散した後、塗工乾燥することにより電極を成形する方法が知られている。この方法によれば薄膜・大面積の電極が容易に得られ非常に好都合である反面、絶縁性物質であるバインダーの電極活物質に対する影響が著しく大きく、該電極を電池に組み立てた場合、例えば著しい過電圧の上昇がみられ実用的な方法ではなかった。また、水系のバインダーとして、カルボキシルメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩、スターチなどの水溶性ポリマーあるいはブタジエン結合含量が高いスチレン/ブタジエンラテックスが知られている(特開平5-74461)。しかし、水溶性ポリマーは電極活物質の表面に均一に付着するために

2

バインダー性能に劣り、また、高いブタジエン結合含量のスチレン/ブタジエンラテックスでは粒子が柔らかいため電極活物質粒子の表面に付着した後、電池使用中に変形移動するためと考えられるが、電池の使用における特性変化が生じるとの問題があった。

【発明が解決しようとする課題】上記の状況をもとに、本発明では炭素質材料を電極活物質とする電池、主に二次電池において、電池使用中あるいは保管中において特性変化の少ない性能を示す電極を形成するための水系バインダーを提供する。

【0002】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、各種の水系ポリマーラテックスを鋭意検討し、従来、電流効率と特性変化の点で使用できないとされていたブタジエン結合含量の低いスチレン/ブタジエンラテックスを一定条件で加熱乾燥することで、驚くべきことには特性変化の少ない電池電極が形成されることを見い出して、本発明に到達した。すなわち、本発明は、基板上にブタジエン結合含量が10～40重量%であるスチレンブタジエン共重合体ラテックスと炭素質材料との混合物を塗布し、50℃以上の温度で乾燥することを特徴とする電池電極の形成方法を提供するものである。

【0003】以下に本発明を詳細に説明する。本発明で使用されるスチレンブタジエン共重合体ラテックスは、ブタジエン結合含量が10～40重量%、好ましくは20～40重量%、スチレン含量が40～90重量%、好ましくは30～80重量%、これらと共重合可能な単量体0～50重量%、好ましくは0～40重量%の単量体を乳化重合して得られる。また、本発明のブタジエン、スチレン以外の共重合可能なモノマーとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどのエチレン性不飽和カルボン酸エステル、さらにアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸などのエチレン性不飽和カルボン酸を使用することができる。特にエチレン性不飽和カルボン酸としてはイタコン酸、フマル酸、マレイン酸等のジカルボン酸を使用することが、電極の接着強度の面で好ましい。ブタジエン結合含量が40重量%を超えると得られる電池電極は電池使用時、あるいは保管中での電池の特性変化が大きい。また、ブタジエン結合含量が10重量%未満では、柔軟性に欠けるほか電極形成の乾燥の際の乾燥温度を高くしても電極の接着強度に劣る。さらに該スチレンブタジエン共重合体ラテックスを乾燥させて得られるポリマーのゲル含量が10～100重量%、好ましくは50～100重量%である。ここでゲル含量とは、トルエンに対するポリマーの不溶分をいう。ラテックス中のゲル含量が10重量%未満では電極を形成し加熱乾燥するときにポリマーフローが生じて活物質を過度に覆い、過

電圧が上昇し使用できなくなる。ゲル含量の調整には、重合温度の調整、重合開始剤量の調整、重合転化率の調整、連鎖移動剤量の調整などの一般的な方法が用いられる。特に限定するものではないが、好ましくは該ラテックスの粒子径は $0.01 \sim 0.5 \mu$ 、より好ましくは $0.01 \sim 0.3 \mu$ である。

炭素質材料

本発明で用いる炭素質材料の平均粒径は電流効率の低下、塗工液の安定性の低下、また得られる電極の塗膜内での粒子間抵抗の増大などの問題より、 $0.1 \sim 50 \mu$ m、好ましくは $3 \sim 25 \mu$ m、さらに好ましくは $5 \sim 15 \mu$ mの範囲であることが好適である。

【0004】該ラテックスの配合量は特に限定するものではないが、通常炭素質材料100重量部に対して固形分で $0.1 \sim 20$ 重量部、好ましくは $0.5 \sim 10$ 重量部である。ラテックスの配合量が 0.1 重量部未満では良好な接着力が得られず、 20 重量部を超えると過電圧が著しく上昇し電池特性に悪影響をおよぼす。また、ラテックスと炭素質材料との混合物（以下、「塗工液」という）の固形分濃度は特に限定するものではないが、通常 $30 \sim 65$ 重量%、好ましくは $40 \sim 65$ 重量%である。さらに本発明において塗工液には、添加剤として水溶性増粘剤をラテックス固形分100重量部に対して $2 \sim 60$ 重量部用いてもよい。水溶性増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸（塩）、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼインなどが含まれる。本発明の電池電極は、活物質とスチレンブタジエン共重合体ラテックスと必要に応じて水溶性増粘剤からなるが、必ずしもこれ以外の成分を排除するものではない。例えば、ヘキサメタリン酸ソーダ、トリポリリン酸ソーダ、ピロリン酸ソーダ、ポリアクリル酸ソーダなどの分散剤、さらにラテックスの安定化剤としてのノニオン性、アニオン性界面活性剤などの添加剤を加えたものも含まれる。本発明においては、塗工液を基材に塗布し乾燥する乾燥温度は 50°C 以上、好ましくは $70 \sim 250^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $90 \sim 200^\circ\text{C}$ である。ここで乾燥において加熱しない、あるいは 50°C 未満の乾燥温度である時は、バインダーの造膜性が不足して電極の接着強度に劣る。また、 250°C を超える乾燥温度ではバインダーが劣化してやはり接着強度が劣化する。なお、本発明での乾燥温度とは乾燥工程での基材の最高温度を言う。塗工液は基材上に塗布し、前記の条件での加熱、乾燥され、電池負極が形成される。この時要すれば集電体材料と共に成形してもよいし、また別法としてアルミ箔、銅箔などの集電体を基材として用いることもできる。また、かかる塗布方法としてリバースロール法、コンマバー法、グラビヤ法、エアナイフ法など任意のコーターヘッドを用いることができる。乾燥方法としては基材および塗工物を

前記の温度に加熱できるものであれば特に制限はないが、温風乾燥機、赤外線加熱機、遠赤外線加熱機などが使用できる。

【0005】本発明により形成される電池電極は水系電池、非水系電池のいずれにも使用し得るが、非水系電池の負極として用いた場合、特に優れた電池性能を得ることができる。本発明により形成された電池電極を用いて、非水系電池を組み立てる場合、非水系電解液の電解質としては特に限定されないが、アルカリ二次電池での例を示せば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiPF_6 、 LiI 、 LiAlCl_4 、 NaClO_4 、 NaBF_4 、 NaI 、 $(n\text{-Bu})_4\text{NClO}_4$ 、 $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$ 、 KPF_6 などが挙げられる。また用いられる電解液の有機溶媒としては、例えばエーテル類、ケトン類、ラクトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、硫黄化合物、塩素化炭化水素類、エステル類、カーボネート類、ニトロ化合物、リン酸エステル系化合物、スルホラン系化合物などを用いることができるが、これらのうちでもエーテル類、ケトン類、ニトリル類、塩素化炭化水素類、カーボネート類、スルホラン系化合物が好ましい。これらの代表例としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アニソール、モノグライム、アセトニトリル、プロピオニトリル、4-メチル-2-ペンタノン、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、1,2-ジクロロエタン、γ-ブチロラクトン、ジメトキシエタン、メチルフオルメイト、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルチオホルムアミド、スルホラン、3-メチルスルホラン、リン酸トリメチル、リン酸トリエチルおよびこれらの混合溶媒などを挙げることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。また、用いる正極材料としては特に限定されるものではないが、例示すれば、 MnO_2 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 $\text{Li}(1-x)\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}(1-x)\cdot\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Sn}_z\text{O}_2$ 、 TiS_2 、 TiS_3 、 MoS_3 、 FeS_2 、 CuF_2 、 NiF_2 などの無機化合物、フッ化カーボン、グラファイト、気相成長炭素繊維および/またはその粉砕物、PAN系炭素繊維および/またはその粉砕物、ピッチ系炭素繊維および/またはその粉砕物などの炭素材料、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン等の導電性高分子などが挙げられる。特に $\text{Li}(1-x)\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}(1-x)\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Sn}_z\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(1-x)\text{Co}(1-x)\text{Ni}_y\text{O}_2$ などのリチウムイオン含有複合酸化物を用いた場合、正負極共に放電状態で組み立てることが可能となり好ましい組み合わせとなる。さらに、要すればセパレーター、集電体、端子、絶縁板などの部品を用いて電池が構成される。また、電池の構造としては、特に限定されるもので

はないが、正極、負極、さらに要すればセパレーターを単層または複層としたペーパー型電池、または正極、負極、さらに要すればセパレーターをロール状に巻いた円筒状電池などの形態が一例として挙げられる。

【0006】

【実施例】以下に実施例にて本発明をさらに詳しく説明する。なお、本発明でゲル含量は下記のようにして求める。

ゲル含量の測定法；0.5Nアンモニア水および0.5N塩酸でpH8に調整したラテックスを120℃で1時間乾燥させて成膜させた後、ポリマー重量の100重量部のトルエンに浸せきし、3時間振とう後200メッシュのフィルターで濾過して不溶分を採取し、120℃で1時間乾燥させて不溶分の重量を測定し、次式でゲル含量を求めた。

$$\text{ゲル含量} = (\text{トルエン不溶分重量} / \text{浸せき前重量}) \times 100 (\%)$$

実施例1～5、比較例1～5

ニードルコークス粉碎品（平均粒径12μm）100重量部と表1のポリマー組成で乳化重合して得られたラテックス固形分で6重量部、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース水溶液を固形分で1重量部、0.5Nアンモニア水0.5重量部を加え、よく混合分解して塗工液*

を得た。厚さ10μmのニッケル金属箔を基材としてロールコーターでこの塗工液を120g/m²の厚さで塗工し、直ちに内温150℃の熱風乾燥機に15分入れ、乾燥を行なった。この乾燥において基材は最高147℃まで上昇した。これにより、厚さ130μmのシート状の負電極を得た。一方平均粒径2μmのLi1.03Co0.95Sn0.042O2 100重量部とグラファイト粉7.5重量部、アセチレンブラック2.5重量部を混合し、フッ素ゴムのメチルイソブチルケトン溶液（濃度4重量%）を50重量部加え混合攪拌し塗工液とした。市販Al箔（厚さ15μ）を基材としてこの塗工液を290g/m²で塗布乾燥し、厚さ110μの正極電極を得た。この負極、正極電極を0.9cm×5.5cmに切り出してリチウム二次電池を組み立てた。これを実施例1～5、比較例1～3とする。また、比較例4、5では乾燥塗工液の乾燥条件を25℃×16時間および45℃×4時間とした以外は実施例1と同様にした。この電池を4.2Vまで充電し、10mAで2.5Vまで放電するサイクルを繰り返した。これらの電池の充放電サイクルにおける過電圧、充放電サイクルでの容量保持率、促進保存条件下での容量変化を表2に示す。

【0007】

【表1】

	実 施 例					比 較 例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
BD	28	28	28	37	12	28	42	7
ST	70	59	64	61	75	69	51	86
MMA	—	10	5	—	10	—	5	5
アクリル酸	1	1	2	1	1	2	1	1
イタコン酸	1	2	1	1	2	1	1	1
ゲル含量 (重量%)	61	90	13	60	62	7	60	61

BD：ブタジエン
ST：スチレン

【0008】

【表2】

7

8

		退電圧 V	容量保持率(%) (対1サイクル目)			100%充電して 10℃×10日間保存後の 容量の低下率 (%)
			10 サイクル	100サイクル	300サイクル	
実施例	1	0.02	99.8	98.1	96.0	2.5
	2	0.01	99.0	98.5	97.1	3.2
	3	0.02	98.9	98.2	97.2	2.8
	4	0.03	99.2	98.2	97.8	3.7
	5	0.02	99.4	99.0	97.5	4.2
比較例	1	0.10	98.0	97.0	82.1	25.6
	2	0.10	98.2	96.1	84.1	31.2
	3	0.02	95.1	82.1	65.1	27.8
	4	0.03	92.0	84.0	62.1	45.1
	5	0.02	93.0	92.1	80.2	32.1

【0009】

【発明の効果】 本発明の電池バインダーは高性能の電

池、特に充放電回数が大きく、長期の使用と保存に耐える二次電池を得るために好適である。

BEST AVAILABLE COPY